

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

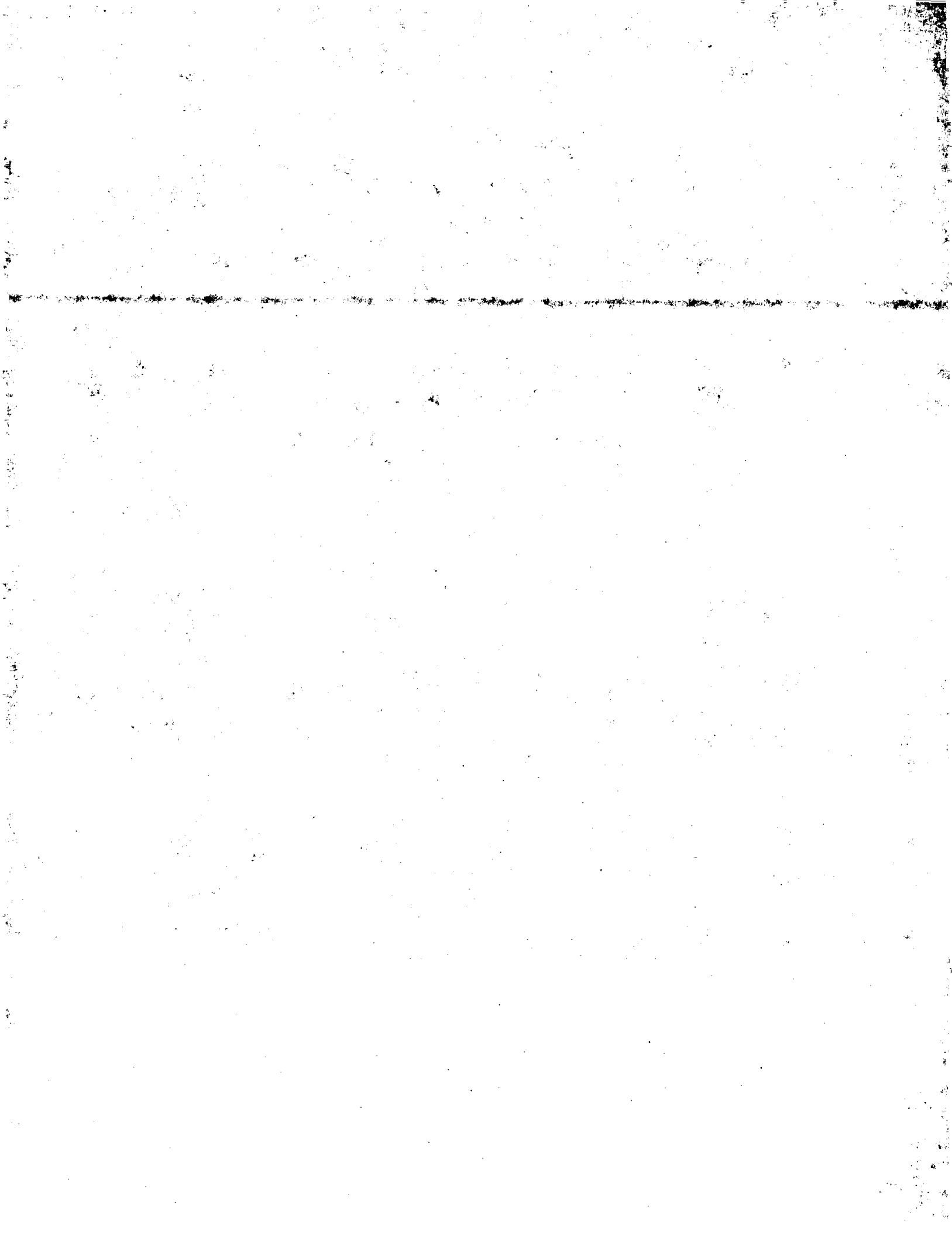
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.





(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 40 389 A 1**

(5) Int. Cl.⁶:
D 01 F 9/12
C 01 B 31/00

(21) Aktenzeichen: 197 40 389.1
(22) Anmeldetag: 5. 9. 97
(23) Offenlegungstag: 11. 3. 99

(21) Anmelder:

Kanzow, Henning, 10585 Berlin, DE; Schmalz,
Andrea, 13347 Berlin, DE; Ding, Adalbert, 14109
Berlin, DE

(22) Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanofasern, Kohlenstoff-Nanopartikeln und Fullerenen
- (57) Die Erfindung betrifft ein semikontinuierliches katalytisches Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanofasern, sphärischen Kohlenstoff-Nanopartikeln sowie reinen und endohedralem Fullerenen. Das in fester Form vorliegende Katalysatormaterial wird in der Reaktionskammer verdampft, und es bilden sich nanoskopisch kleine Aggregate und Cluster, an denen sich kohlenstoffhaltige Gase unter geeigneten Bedingungen zersetzen und die gewünschten Produkte bilden. Durch die in-situ-Erzeugung der nanoskopisch kleinen Katalysatorpartikel sowie durch die Faserbildung in der Gasphase lassen sich Kohlenstofffasern mit großem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis herstellen. Die mit diesem Verfahren erzeugten sphärischen Kohlenstoff-Nanopartikel weisen einen besonders großen Durchmesser auf.

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein semikontinuierliches katalytisches Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanostrukturen sowie von reinen und endohedralem Fullerene. Zu den Nanostrukturen zählen dünne Kohlenstofffasern sowie sphärische und sphäroidale Kohlenstoff-Nanopartikel, die entweder aus reinem Kohlenstoff bestehen oder aber in ihrem Inneren auch Fremdatome enthalten können. Dazu wird das in fester Form vorliegende Katalysatormaterial in der Reaktionskammer verdampft, und es bilden sich Cluster und nanoskopisch kleine Aggregate, an denen sich kohlenstoffhaltige Gase unter geeigneten Bedingungen zersetzen und die gewünschten Produkte bilden.

Fullerene, auch Buckminster-Fullerene genannt, sind annähernd sphärische Kohlenstoffmoleküle C_n , die aus mindestens $n = 28$ bis zu mehreren hundert Kohlenstoffatomen bestehen. Die am einfachsten in makroskopischer Menge herstellbaren Fullerene, C_{60} und C_{70} , sind kommerziell erhältlich [z. B. Fa. Aldrich]. Endohedrale Fullerene $X@C_n$ enthalten in ihrem Kohlenstoffkäfig ein Fremdelement X, z. B. ein oder mehrere Metallatome, und können bisher nur in sehr kleinen Mengen hergestellt werden. Mögliche Anwendungen, die für Fullerene vorgeschlagen wurden, betreffen ihre Verwendung u. a. als leitende Polymere, Solarzellen, HPLC-Säulenmaterialien, Reagenzien und als Ausgangsstoff für die Diamantproduktion.

Aus der Gasphase gewachsenen Nanofasern aus Kohlenstoff sind röhrenartige Strukturen. Die Wände bestehen aus einer oder mehreren zur Faserlängsrichtung parallelen, graphitischen Schichten. In Anlehnung an die englischen Begriffe werden sie auch Nanotubes oder Buckytubes genannt. Nanofasern haben einen Innendurchmesser von 0,7- ca. 30 nm, einen Außendurchmesser von 1 nm bis einige 100 nm, ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von mindestens 5 bis zu mehr als 10000, und können am Ende durch Kappen, die aus 5-, 6- und 7-eckigen Kohlenstoffpolyeyelen bestehen, abgeschlossen sein. Sie sind in reiner Form noch nicht in quantitativer Menge kommerziell erhältlich, stehen aber in ausreichender Menge zur Verfügung, um sie wissenschaftlich untersuchen zu können. Nanofasern verfügen über außergewöhnliche mechanische Eigenschaften. So ist ihre Zugfestigkeit ca. 100 mal so groß wie diejenige von Stahl bei einem sechstel des Gewichts. Darüber hinaus sind Nanofasern elektrische Leiter bzw. Halbleiter. Außerdem sind es thermisch und chemisch sehr resistente Werkstoffe. Mögliche Anwendungen betreffen ihren Einsatz in Hochleistungsverbundstoffen wie z. B. für den Flug- und Fahrzeugbau oder für Sportgeräte, als Nanoleiter, Nanohalbleiter, Wasserstoffspeicher, Nanopipetten oder als Spitzen für Rasterelektronenmikroskopiesonden.

Sphärische Nanopartikel aus Kohlenstoff, auf englisch auch buckyonions oder nested fullerenes genannt, sind im Idealfall reine oder endohedrale Fullerene, die von mehreren Schichten Kohlenstoffatomen umgeben sind, wobei die Schichten graphitisch sind. Zumdest weisen die Schichten eine graphitische Nahordnung auf. Diese sphärischen oder sphäroidalen Kohlenstoffpartikel wurden bisher mit Außendurchmessern von 1,5 nm bis ca. 150 nm hergestellt. Prinzipiell ist es jedoch möglich, auch größere Partikel herzustellen. Die im folgenden verwendete Bezeichnung Nanopartikel soll sich daher auch auf solche Partikel beziehen, die einen Außendurchmesser im Mikrometerbereich aufweisen. Nanopartikel sind wesentlich schwieriger herzustellen als Fullerene und Nanofasern. Ihre Eigenschaften sind daher noch nicht in nennenswertem Umfang untersucht worden.

In der Literatur sind noch keine großen Kohlenstoff-Nanopartikel mit Durchmessern im Mikrometerbereich erwähnt worden. Als mögliche Anwendungen von Nanopartikeln wird diskutiert, sie als Elektrodenmaterialien für Batterien, 5 als Ausgangsstoff für die Produktion von Diamant oder als Wasserstoffspeicher zu verwenden.

Nach dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Fullerenen, Nanofasern und Nanopartikeln bekannt, bei denen die genannten Produkte zum Teil 10 nebeneinander in denselben Verfahren entstehen. Die verschiedenen Verfahren lassen sich grob nach den Ausgangsstoffen in zwei Kategorien einteilen:

1. Elementarer Kohlenstoff als Edukt

Man verdampft festen elementaren Kohlenstoff in einer Edelgasatmosphäre. Die Verdampfung des Graphits kann beispielsweise in einem elektrischen Lichtbogen [US-Patentanmeldung 91105983] oder durch Beschuß mit Laserstrahlung [Smalley et al. in: Acc. Chem. Res. 25 (1992) S. 98] geschehen. In dem erzeugten Kohlenstoffdampf schließen sich atomarer Kohlenstoff und kleine Kohlenstoffcluster zu den größeren Fullerenmolekülen zusammen. Die Fullerene setzen sich zusammen mit dem bei dem Verfahren ebenfalls entstehenden Ruß an eventuell vorhandenen Kühlern und an den Wänden der Reaktionskammer ab und können später mit bekannten Trennverfahren aus dem Ruß extrahiert werden. Werden zusammen mit dem elementaren Kohlenstoff auch Katalysatoren verdampft, bilden sich auch kleinere Mengen endohedrale Fullerene sowie größere Mengen an ein- und mehrwandigen Nanofasern.

Kleine Mengen an sphärischen Nanopartikeln mit Durchmessern bis zu 80 nm können durch Beschuß von amorphen Kohlenstoff, z. B. Fullerenuß, mit intensiven Elektronenstrahlen im Zuge einer Umwandlung gebildet werden [D.Ugarte in: Nature 359 (1992) S. 707].

2. Thermische bzw. katalytische Zersetzung von Kohlenstoffverbindungen

Kohlenstofffasern können auch durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen erzeugt werden. So zeigt Patent DE 51-33210 ein Herstellungsverfahren für Kohlenstofffasern, bei dem ein Gemisch eines Kohlenwasserstoff- und eines Trägergases durch ein 1030-1300°C heißes Rohr geleitet wird. Die Strömungsgeschwindigkeit wird zuerst relativ hoch gewählt, um Kerne für das Faserwachstum zu bilden, und später auf eine für das Wachstum der Fäden geeignete Geschwindigkeit reduziert.

Nanofasern können auch mit katalytischen Verfahren hergestellt werden. Katalytische Verfahren sind beispielsweise in der Veröffentlichung Chem. Phys. Letters 223 (1994) S. 329 und in den Patenten DE 41 17 880 C2 und US 4.663.230 beschrieben. Der Katalysator wird meist als Feststoff, z. B. als Blech, in einer heizbaren Reaktorkammer deponiert. Als Katalysatormaterialien werden meist Übergangsmetalle oder Lanthanoide und deren Legierungen verwendet. Alternativ kann der Katalysator auch in Form einer Salzlösung auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Das Lösemittel wird dann verdampft, und die verbleibenden Salzkristalle in reduzierender Atmosphäre, z. B. in Wasserstoffgas, erhitzt, so daß anschließend auf dem Trägermaterial Metallkatalysatorpartikel für die nachfolgende Faserproduktion zur Verfügung stehen. Der so außerhalb der Reaktionskammer hergestellte Katalysator wird je nach Beschaffenheit bei 400-1200°C mit einem Gas, in dem Kohlenstoff chemisch gebunden ist - in der Regel aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenmonoxid

– unspült. An der Oberfläche des Katalysators zersetzt sich das kohlenstoffhaltige Gas, und es bilden sich Kohlenstofffasern, deren Gestalt und Größe von den Prozeßparametern sowie von den Abmessungen und der Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche abhängen.

Kohlenstofffasern sind auch in der Gasphase hergestellt worden. Hierzu wird der Katalysator als Pulver in die Reaktionskanister eingespreuert. Eine andere Möglichkeit ist die Einleitung einer flüssigen oder gasförmigen metall-organischen Verbindung, die sich in der Reaktionskanister zersetzt und dabei Metallpartikel freisetzt. Diese Verfahren werden z. B. in der Patentschrift DE 41 17 880 C2 erwähnt.

Im US-Patent 5,482,797 wird die Produktion von sphäroidalen Kohlenstoffpartikeln bei 750–1000°C beschrieben, die immer einen Metallpartikel als Kern und einen Durchmesser von maximal 150 nm aufweisen.

Im US-Patent 95/03363 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem Nanostrukturen und Fullerene in einer Flamm entstehen. Ein Gasgemisch, das u. a. ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff enthält, verbrennt in einer Brennkammer bei Unterdruck. Das Produkt besteht zu einem hohen Anteil aus Fullerenen. Bei geeigneten Drücken können sehr kurze Nanofasern und spärliche Nanopartikel mit sehr kleinen Durchmessern von maximal 15 nm hergestellt werden.

Die katalytischen Verfahren sind technisch weniger aufwendig als die Lichtbogen- und Laserverdampfungsmethoden. Billige Ausgangsmaterialien werden benutzt und Fasern in makroskopischen Mengen produziert. Wird die Zuführung des Katalysators von außen in die heiße Reaktionskanister nicht kontinuierlich betrieben, behindert der sich abscheidende Kohlenstoff jedoch das Faserwachstum. Große Mengen an eingesetztem Katalysator verunreinigen zudem das Reaktionsprodukt. Es sind bisher keine Verfahren beschrieben worden, mit denen sich größere sphärische Nanopartikel ohne Metallkern herstellen lassen. Unser Ziel war es, ein Verfahren zu entwickeln, das geeignet ist, Kohlenstoff-Nanofasern, Kohlenstoff-Nanopartikel und Fullerene aus preiswerten, ungiftigen Ausgangsstoffen herzustellen. Es sollten insbesondere Nanofasern mit einem großen Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis sowie große sphärische Nanopartikel hergestellt werden.

Problemlösung

Erfundengemäß wird vorgeschlagen, Fullerene, Kohlenstoff-Nanofasern und Kohlenstoff-Nanopartikel in einem katalytischen Prozeß in der Gasphase herzustellen. Wesentlich ist, daß der Katalysator in Form von nanoskopisch kleinen Aggregaten, Clustern oder Kolloiden, im folgenden zusammenfassend immer nur als Cluster bezeichnet, in der Reaktionskanister *in situ* aus einem in fester Form vorliegenden Material mit katalytischen Eigenschaften erzeugt wird. Die Cluster können atomare Struktur mit mindestens 3 Atomen haben, ihr Durchmesser kann aber auch mehrere 10 nm bis zu 100 nm betragen. An den Clustern zersetzt sich das kohlenstoffhaltige Gas, und es bilden sich Nanofasern. Daneben entstehen in kleineren Mengen auch sphärische Nanopartikel sowie reine und endohedrale Fullerene.

Die Cluster können auf eine der bereits bekannten Arten erzeugt werden, z. B. durch Verdampfung eines Metalls, einer Legierung oder Verbindung mit katalytischen Eigenschaften durch Laserbeschluß oder in einer Gas- oder Funkenentladung zwischen Elektroden. Die Elektroden bzw. das zu verdampfende Target können zur Unterdrückung von unerwünschten Oberflächenreaktionen gekühlt werden. Wird für die Clustererzeugung das bekannte Laserverdampfungsverfahren verwendet, so kann zur Verdampfung des Katalysatormaterials ein Dauerstrichlaser, ein gepulster La-

ser oder auch eine beliebige Kombination mehrerer Dauerstrich- oder gepulster Laser, bevorzugt nicht mehr als zwei Laser, verwendet werden. Als Katalysatormaterialien kommen alle bekannten Metalle, Legierungen oder Verbindungen in Frage, die ein oder mehrere Elemente mit katalytischen Eigenschaften enthalten, wie sie auch bei anderen Verfahren in kompakter Form, z. B. als Substrate oder Pulver, verwendet werden und z. B. in den Patentanmeldungen US 89105666 und US 94/11043 genannt sind.

- 10 Kohlenstoff wird zugeführt, indem in die Reaktionskanister ein Gas eingeleitet wird, das Kohlenstoff in gebundener Form enthält, wie z. B. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Alkane wie Methan, Ethan, Propan, Butan usw., Alkene wie Ethen, Propen, Buten usw., Alkine wie Ethin, Propin, Butin usw., oder indem eine verdamptbare Substanz eingebracht wird, wie z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Styrol, Naphthalin, Anilin, Pyrrol, Phenol, Nitrobenzol usw., Cycloalkane und -alkene wie Cyclopropan, Cyclohexan, Cyclohexen usw., Alkohole, Ether, Aldehyde, Ketone, Thiole, Thioether, Nitroalkane, Amine usw., Mischungen wie Kerosin oder Altöl, solange sie in ausreichender Weise in die Gasphase gebracht werden können. Das Reaktionsgas kann weiterhin Wasserstoff oder Schutzgase wie Argon, Stickstoff oder Helium sowie Gemische solcher Gase enthalten. Zusätze, die phosphor- oder schwefelhaltig sind, bewirken in dem Produkt einen erhöhten Anteil von wendelartigen Fasern.

Die Reaktionskanister wird ganz oder teilweise beheizt. Die idealen Reaktionstemperaturen sind abhängig von dem eingesetzten Katalysatormaterial und der Reaktionsgaszusammensetzung. Im allgemeinen sind Temperaturen von 400–1200°C erforderlich, bevorzugt 500–800°C. Ein Temperaturgradient innerhalb der Reaktionskanister kann die selektive Kondensation von leicht flüchtigen Reaktionsprodukten unterstützen. Die Reaktion ist im Druckbereich von 20 mbar bis 10 bar am besten kontrollierbar.

- 30 Das Reaktionsgas kann über eine einfache Rohrzuführung eingeleitet oder auch über eine Düsenanordnung verteilt in den Reaktionsraum eingelassen werden. Wird das Verfahren im Gasdurchfluß betrieben, kann nicht reagiertes Gas der Reaktionszone wieder zugeführt werden, wodurch ein optimaler Umsatz der Ausgangsstoffe erzielt wird. Eine Bestrahlung des Reaktionsgases mit UV-Licht und weicher Röntgenstrahlung kann einer eventuell vorhandenen Reaktivität entgegenwirken.

Das erfundengemäße Verfahren hat gegenüber den bekannten Verfahren, bei denen mit einem Katalysatormaterial dotiertes Graphit verdampt wird, wesentliche Vorteile. Die Herstellungsmenge hängt nicht mehr in erster Linie von der Menge des verdampten Graphits ab, da der Kohlenstoff der Reaktion im Sinne der Erfindung gasförmig zugeführt wird. Mit den bekannten Verdampfungsmethoden wird im Sinne der Erfindung nur der Katalysator erzeugt, von dem mengenmäßig sehr viel weniger Material benötigt wird als vom Kohlenstoff. Außerdem werden die Prozeßparameter entkoppelt. Die in der Gasphase angebotenen Katalysator- und Kohlenstoffmengen und die Reaktionstemperatur sind unabhängig voneinander optimierbar. Die Ausgangsstoffe sind billig. Kohlenstoffhaltige Gase fallen bei der Erdölförderung als häufig unerwünschte Begleitstoffe an. Sie werden in der Regel abgesackelt. Methan und Methanol entstehen in größeren Mengen beim Vergären von Biomasse. Kohlenmonoxid ist ein unerwünschtes Verbrennungsprodukt.

- 40 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 Gegenüber vielen bekannten katalytischen Verfahren hat das erfundengemäße Verfahren den Vorteil, daß der Katalysator in Form von nanoskopisch kleinen Partikeln erzeugt wird. Die katalytische Wirkung kleiner Katalysatorpartikel ist bekanntmaßen stärker als bei größeren Katalysatorpar-

tikeln. Auch wird hierdurch die Herstellung sehr dünner Fasern mit Durchmessern im Bereich 1–100 nm möglich. Weiterhin wird der Katalysator bei dem erfundungsgemäßen Verfahren *in situ* erzeugt, wodurch die Herstellung der Nanostrukturen und Fullerene als kontinuierliches Verfahren betrieben werden kann. Gegenüber dem kontinuierlichen Einbringen eines Katalysators in Pulverform entfällt die technisch aufwendige Zuführvorrichtung. Darüber hinaus hat die kontinuierliche *in-situ*-Erzeugung von unbedeckten Katalysatorpartikeln den Vorteil, daß eventuell vergiftete Katalysatorpartikel ständig durch neue ersetzt werden und außerdem die aufgewachsenen Fasern die Reaktion nicht behindern. Es tritt keine Hemmung der Reaktion durch immer längere Diffusionswege ein, wie das bei den herkömmlichen katalytischen Verfahren mit Fesibett der Fall ist. Durch geeignete Wahl der Prozeßparameter und des Aufbaus der Reaktionskanüle kann erreicht werden, daß das Reaktionsvolumen in der Gasphase groß ist und sich die erzeugten Kohlenstoff-Nanostrukturen lange in einer für ein geordnetes Wachstum günstigen Umgebung aufhalten. Somit können mit dem erfundungsgemäßen Verfahren besonders lange Fasern und besonders große Nanopartikel hergestellt werden.

Gegenüber dem auf der *in-situ*-Zersetzung einer organometallischen Verbindung basierenden Verfahren besteht der Vorteil, daß beim erfundungsgemäßen Verfahren das zu verdampfende Katalysatormaterial im Prinzip frei gewählt und in einem großen Temperaturbereich verdampft werden kann. Dadurch sind beim erfundungsgemäßen Verfahren die Prozeßparameter weniger stark gekoppelt, und es können preiswerte und ungiftige Ausgangsstoffe verwendet werden. Organometallische Verbindungen sind demgegenüber giftig und erfordern eine für ihre Zersetzung geeignete Prozeßtemperatur.

Für die Katalysatorerzeugung durch Laserverdampfung des Katalysatormaterials gilt, daß die mittlere Clustergröße und -menge durch Wahl der Laserparameter beeinflußt und im Verlauf des Herstellungsprozesses auch variiert werden können. Bei den elektrischen Methoden zur Katalysatorerzeugung können Größe und Menge der Katalysatorpartikel u. a. durch die angelegte Spannung kontrolliert werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann beispielsweise durch die im folgenden beschriebene Apparatur realisiert werden, bei der die Erzeugung des Katalysators auf dem bekannten Prinzip der Laserverdampfung basiert. Es können sowohl Dauerstrich-Laser als auch gepulste Laser verwendet werden. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer beispielhaften apparativen Anordnung nach dem erfundungsgemäßen Verfahren mit einer Reaktionskanüle 1, bei der die restlichen Teile des Aufbaus wie Anschlußleitungen, Gasflaschen oder dgl. nicht dargestellt sind. Ebenfalls nicht dargestellt ist das Lasersystem. Die Reaktionskanüle 1 besteht aus einem Quarz- oder Keramikrohr von 40 mm Durchmesser und 1000 mm Länge, das sich in einem elektrisch heizbaren Rohrrohr 2 befindet. Die Reaktionskanüle kann auf einen Druck von 10^{-4} mbar, bevorzugt kleiner als 10^{-5} mbar, evakuiert werden. Das Katalysatormaterial, z. B. eine Nickelscheibe 3 von ca. 20 mm Durchmesser und 5 mm Dicke, befindet sich am Ende eines Stabes 4. Die Nickelscheibe 3 kann über einen Kühlwasserkreislauf mit Wasserleitung 5 und Wasserableitung 6 gekühlt werden. Ein Laserstrahl 7, beispielsweise von einem gepulsten Nd:YAG-Laser mit Güteschaltung, wird mit Hilfe von geeigneten Spiegeln und Linsen hier nicht dargestellt – durch ein Fenster 8 in die Reaktionskanüle 1 gelenkt und auf die Nickelscheibe 3 fokussiert. Gasförmige Substanzen können über die Gaszufuhr 9 in die Reaktionskanüle 1 eingeleitet werden. Die Gaszufuhr 9 soll sich bei Verwendung eines Lasers

zur Katalysatorerzeugung bevorzugt in der Nähe des Fensters 8 befinden, um durch Anblasen des Fensters dieses frei von festen Anlagerungen zu halten. Das erfundungsgemäße Verfahren kann sowohl im Durchflußbetrieb, also mit offener Gaszufuhr 9, als auch im stationären Betrieb, bei dem vor Beginn der Herstellung die Gaszufuhr 9 über ein Ventil 10 geschlossen wird, betrieben werden. Soll die Reaktion bei Niederdruck durchgeführt werden, wird die Reaktionskanüle durch einen aus mindestens einer Vakuumpumpe bestehenden Vakuumpumpstand 11 gepumpt. Der Pumpstand sollte bevorzugt an der dem Fenster 8 gegenüberliegenden Seite angeschlossen sein und über ein Ventil 12 vom System abgesperrt werden können.

Die Anwendung der Erfindung ist nicht auf die in Abb. 1 dargestellte zylindrische Reaktionskanüle sowie die Verwendung eines Rohrsens beschränkt. Erfundungsgemäß können auch andere Heizsysteme sowie anders geformte Reaktionskanülen verwendet werden.

Das erfundungsgemäße Herstellungsverfahren basiert je nach Art der Clustererzeugung auf einer kontinuierlichen oder quasi-kontinuierlichen Bereitstellung von Katalysator und Reaktionsgas. Bei der Laserverdampfungsmehtode ist die Clustererzeugung kontinuierlich, wenn ein Dauerstrichlaser verwendet wird, bzw. quasi-kontinuierlich, falls ein gepulster Laser verwendet wird. Das Herstellungsverfahren wird somit insgesamt zu einem kontinuierlichen Verfahren, wenn die Reaktionsprodukte aus der Reaktionskanüle ausgeschleust werden. Die Reaktionsprodukte, Kohlenstoff-Nanofasern, -Nanopartikel und Fullerene, können zusammen mit dem bei dem Verfahren ebenfalls entstehenden Ruß aus dem zentralen Teil der Reaktionskanüle ausgepustet und dann am Ende der Reaktionskanüle entweder direkt abgesaugt und gefiltert oder in regelmäßigen Abständen mit Hilfe einer Schleusenkanüle entfernt werden. Zum Auspusten werden preiswerte Gase, bevorzugt Schutzgase wie Argon, Helium oder Stickstoff verwendet.

Beispiel 1

Mit einer wie oben beschriebenen Apparatur wurden Kohlenstoff-Nanostrukturen und Fullerene im stationären Betrieb hergestellt. Die Reaktionskanüle wurde auf 10^{-4} mbar abgepumpt, auf 750°C aufgeheizt und dann mehrmals mit Argongas (Kammerdruck 500 mbar) gespült. Als nächstes wurde die Reaktionskanüle bis zu einem Druck von 265 mbar mit Argon und dann mit Acetylen (für Flammen-Spektrometrie, Fa. Linde AG) bis auf 305 mbar gefüllt. Die Gaszufuhr 9 wurde dann mittels Ventil 10 geschlossen. Anschließend wurde der Laser, ein kommerzieller Nd:YAG-Laser mit Güteschaltung, eingeschaltet. Nach einer Prozeßdauer von 4 Minuten bei einer Pulsenergie von 0.7 J, einer Pulslänge von 5 ns und einer Frequenz von 20 Hz wurde der Laser wieder ausgeschaltet, dann das Acetylen abgepumpt und anschließend der Ofen abgeschaltet. Während des Abkühlens blieb die Reaktionskanüle noch einige Stunden unter Vakuum. Nach dem Belüften der abgekühlten Reaktionskanüle können die Reaktionsprodukte aus der Reaktionskanüle und vom gekühlten Stab gesammelt werden. Die Untersuchung von aus den Reaktionsprodukten entnommenen Proben zeigt, daß mit dem vorsichtig beschriebenen Verfahren Nanofasern sowie geringe Mengen von sphärischen Nanopartikeln und Fullererenen hergestellt wurden. Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Analyse sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Die Nanofasern sehen so ähnlich aus wie die in Patentanmeldung US 95/03363 sowie in der Veröffentlichung Chem. Phys. Letters 223 (1994) S. 329 abgebildeten Fasern.

Abb. 2 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopie-

(TEM-)Aufnahme von ein- und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanofasern, hergestellt durch den in Beispiel 1 beschriebenen Prozeß. Die Nanofasern haben einen Außendurchmesser von ca. 10–30 nm, sind durchschnittlich ca. 20 µm lang, und weisen damit ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von ca. 1000 auf. Sie sind weitgehend frei von Anlagerungen aus amorphen Kohlenstoff.

Abb. 3 zeigt eine Transmissionsselektronenmikroskopie-(TEM-)Aufnahme von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanofasern, hergestellt durch den in Beispiel 1 beschriebenen Prozeß. Die Nanofasern haben einen Innendurchmesser von ca. 4–10 nm und einen Außendurchmesser von ca. 15–30 nm. Die inneren Wandschichten sind graphitisch, der äußere Teil der Wand ist amorph. Die graphitische Struktur im Faserinneren weist auf eine hohe Reißfestigkeit der Faser hin, die anorphe Oberflächenbeschaffenheit kann zu besseren Haft-eigenschaften in Verbundmaterialien führen, wenn die erfundungsgemäß hergestellten Fasern in solchen Materialien verwendet werden.

5

10

15

20

Beispiel 2

Mit einer wie oben beschriebenen Apparatur wurden Kohlenstoff-Nanostrukturen im stationären Betrieb hergestellt. Abweichend von Beispiel 1 wurde als Laser ein von der LMTB gGmbH in Berlin konstruierter Nd:YAG-Laser mit Güteschaltung verwendet (Pulsenergie 1,0 J, Pulslänge 20 ns, Frequenz 20 Hz). Abweichend von Beispiel 1 betrug die Prozeßdauer hier nur 2 Minuten. Alle anderen Prozeßparameter sowie die Abfolge der einzelnen Prozeßschritte wurden entsprechend Beispiel 1 gewählt. Die Untersuchung von aus den Reaktionsprodukten entnommenen Proben zeigt, daß Nanofasern mit vollständig graphitischen Wänden, teilweise gefüllt mit Metallpartikeln, sowie sphärische Nanopartikel und geringe Mengen Fullerene hergestellt worden sind. Die Nanopartikel sind weitgehend frei von Anlagerungen durch amorphen Kohlenstoff, haben keinen Metallkern und weisen Durchmesser im Bereich von ca. 0,1–4 µm auf.

Abb. 4 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopie-(REM-)Aufnahme von sphärischen Kohlenstoff-Nanopartikeln, hergestellt durch den in Beispiel 2 beschriebenen Prozeß.

25

30

35

40

45

Bezugszeichenliste

1 Reaktionskanister

2 Rohrrofen

3 Nickelscheibe

4 Stab

5 Zuleitung Kühlwasser

6 Ableitung Kühlwasser

7 Laserstrahl

8 Fenster

9 Gaszuführ

10 Ventil Gaszuführ

11 Vakuumpumpe

12 Ventil Pumpleitung

50

55

60

65

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanofasern, sphärischen Kohlenstoff-Nanopartikeln und Fullererenen in einem katalytischen Prozeß, bei dem ein Reaktionsgas, das chemisch gebundenen Kohlenstoff enthält, in Anwesenheit eines Katalysators erhitzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Form von nanoskopisch kleinen Aggregaten, Clustern oder Kolloiden in der Reaktionskanister aus einer festen

Substanz in einem kontinuierlichen Prozeß erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Laserverdampfung des in fester Form vorliegenden Katalysatormaterials erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem Lichtbogen, einer Gasentladung oder einer Funkenentladung zwischen Elektroden aus dem in fester Form vorliegenden Katalysatormaterial erzeugt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionsgas ein Gas eingesetzt wird, in dem Kohlenstoff chemisch gebunden ist, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Mischungen dieser Komponenten.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas aus einer verdampfbaren Flüssigkeit, in der Kohlenstoff chemisch gebunden ist, durch Verdampfen in der Reaktionskanister erzeugt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als verdampfbare Flüssigkeit ein flüssiger Kohlenwasserstoff wie z. B. Benzol oder eine Mischung wie z. B. Benzin, Erdöl, Speiseöl oder Altöl verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verdampfbare Flüssigkeit in die Reaktionskanister eingespritzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatormaterial ein Metall, eine Legierung oder eine Verbindung verwendet wird, die ein oder mehrere Elemente mit katalytischen Eigenschaften wie z. B. ein Nebengruppenelement, z. B. Fe, Ni, Co oder ein Lanthanoid, z. B. Cer, enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgas Wasserstoff oder ein Inertgas wie Argon, Helium oder Stickstoff oder eine Mischung solcher Gase bis zu einem Anteil von 95 Vol.% beigemischt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beim Durchflußbetrieb der Durchfluß des Reaktionsgases zwischen 50 cc/min und 2000 cc/min, bevorzugt zwischen 300 cc/min und 500 cc/min beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Reaktionsgases 400–1200°C, bevorzugt 500–800°C, beträgt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Moleküle des Reaktionsgases zur Unterstützung der Reaktion durch Bestrahlung mit UV-Licht oder weicher Röntgenstrahlung angeregt werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

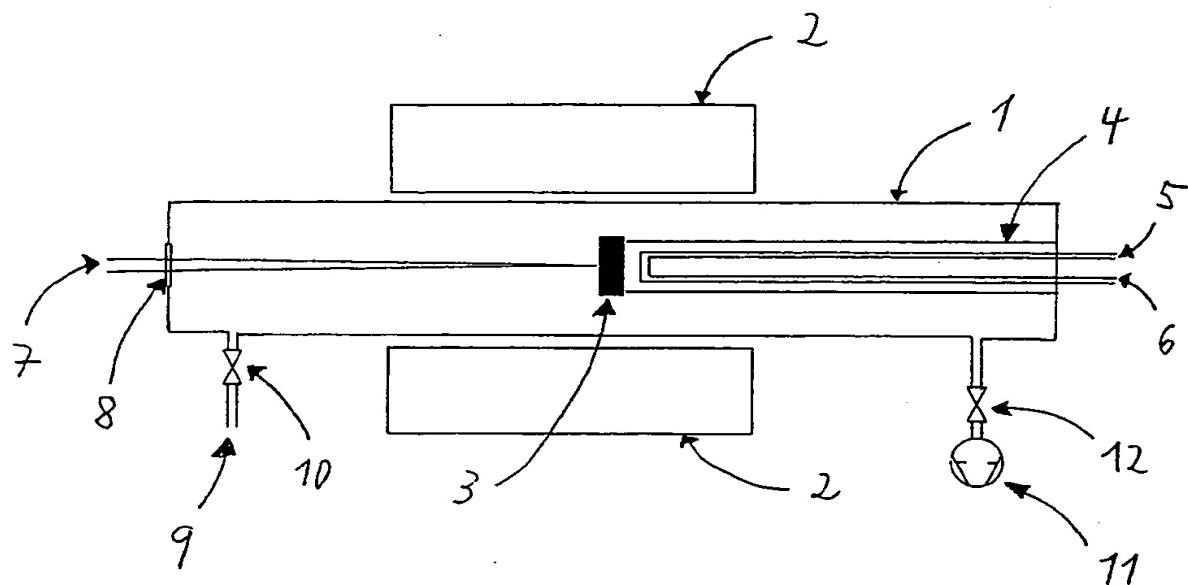


Abb. 1



Abb. 2 TEM-Aufnahme von nach Beispiel 1 erzeugten Nanofasern

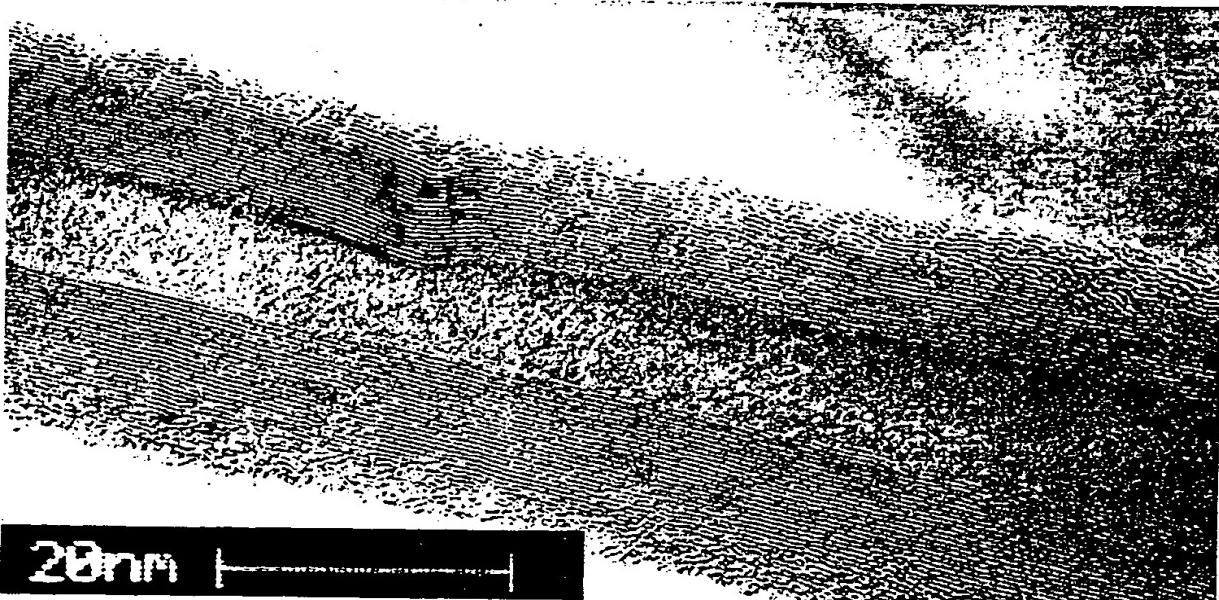


Abb. 3 TEM-Aufnahme einer nach Beispiel 1 erzeugten Nanofaser

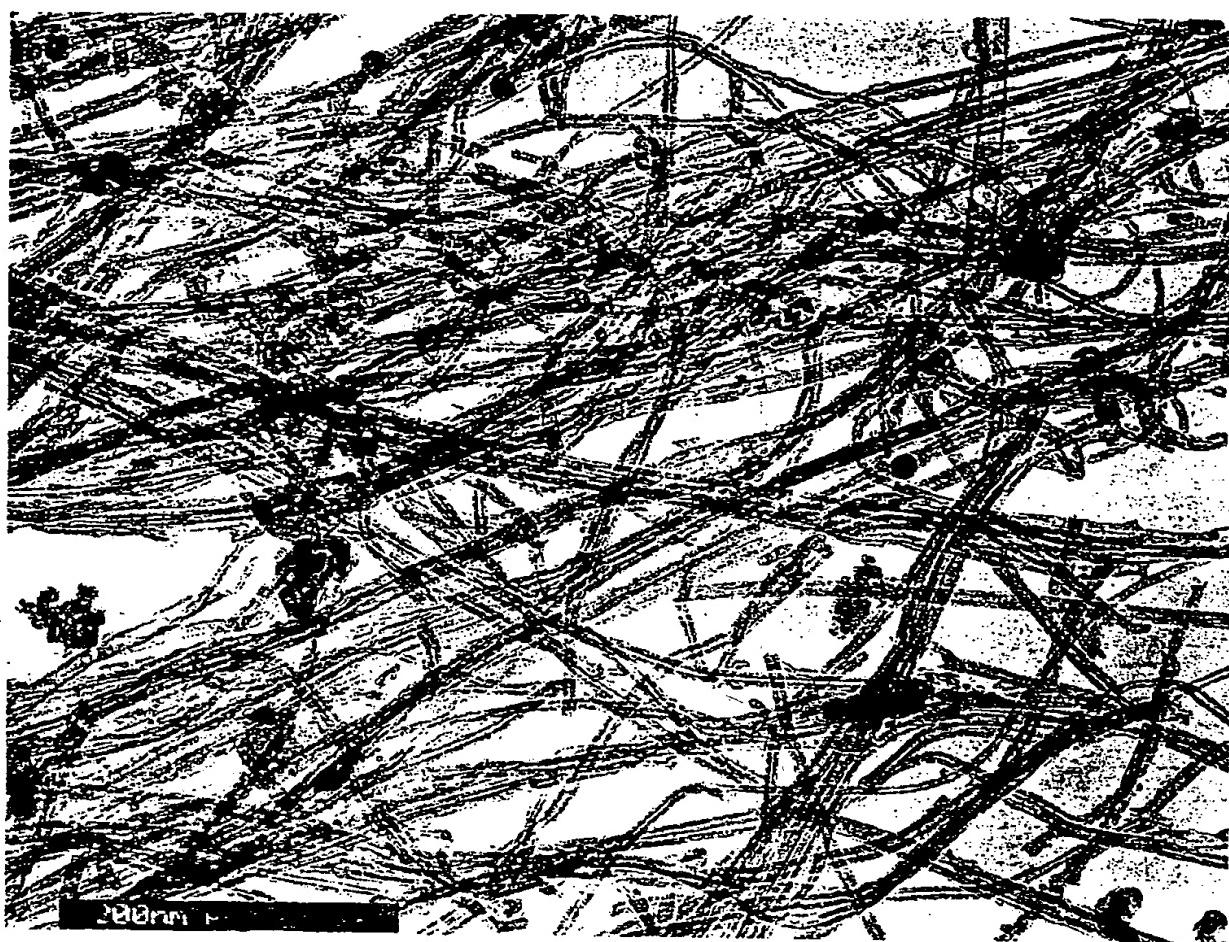


Abb. 2 TEM-Aufnahme von nach Beispiel 1 erzeugten Nanofasern

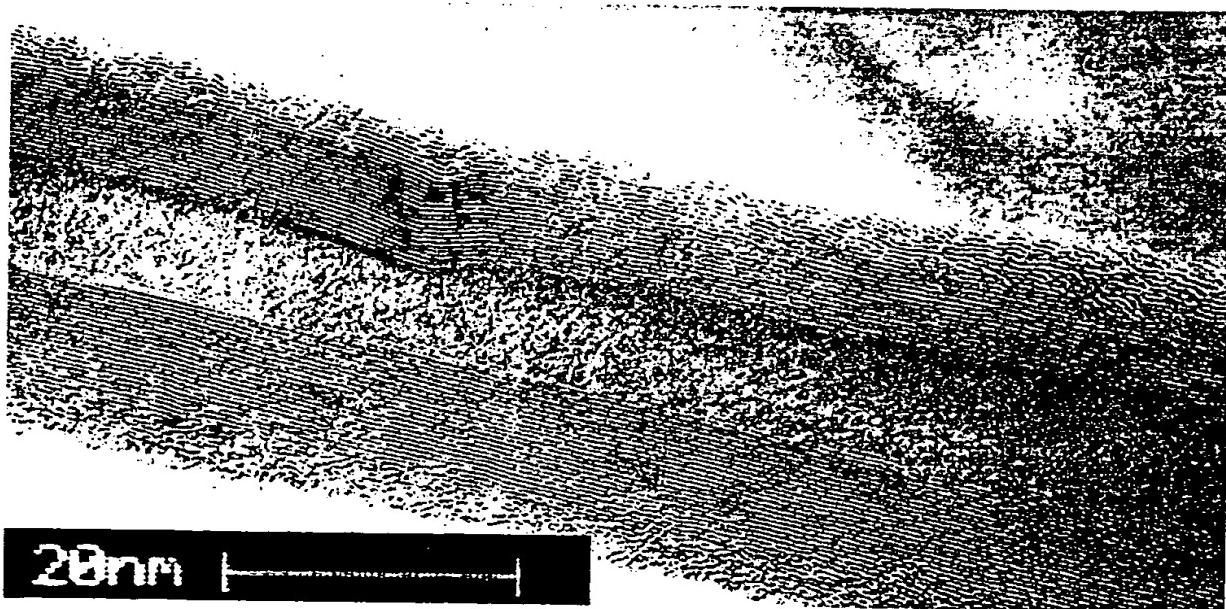


Abb. 3 TEM-Aufnahme einer nach Beispiel 1 erzeugten Nanofaser

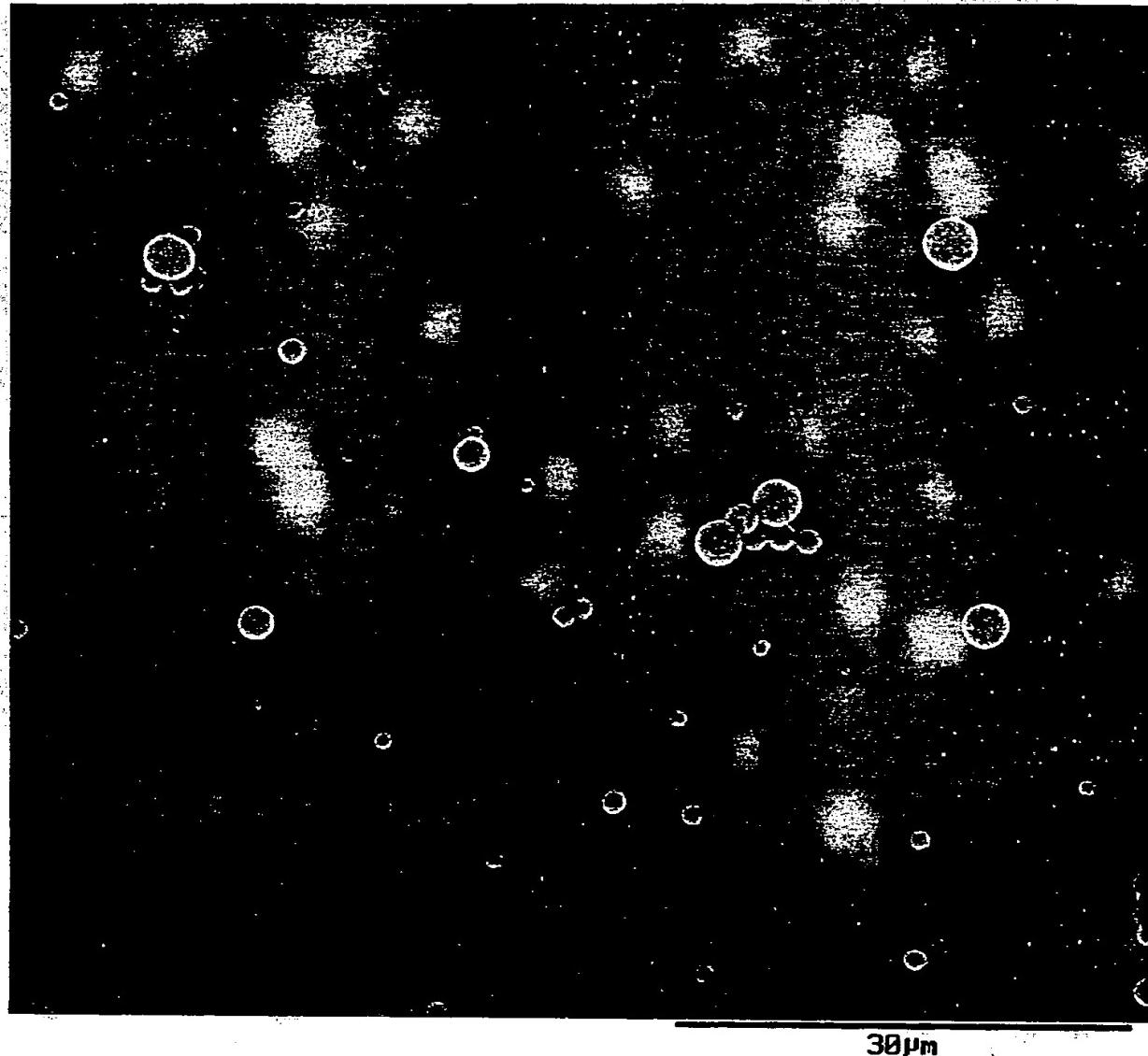


Abb. 4 REM-Aufnahme von nach Beispiel 2 erzeugten Nanopartikeln

